

AU 114                      48611

136/263

JA 0251084  
NOV 1986

#### (54) FABRICATION OF LAYER-BUILT SOLAR CELL

(11) 61-251084 (A) (43) 8.11.1986 (19) JP

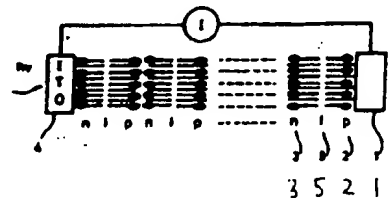
(21) Appl. No. 60-91837                      (22) 27.4.1985

(71) SUMITOMO ELECTRIC IND LTD (72) SHOGO SHIMAZU

(51) Int. Cl. H01L31/04, H01L21/368, H01L29/28

**PURPOSE:** To enable the employment of an organic substance or the like which is difficult to be used conventionally by forming a semiconductor film by use of Langmuir-Blodgett's technique.

**CONSTITUTION:** P-type semiconductor substance 2 is solved in a solvent of high evaporative property such as chloroform and the drops of its are dropped on the surface of water one by one. The solvent evaporates soon and a single molecule film of the P-type semiconductor substance 2 is formed on the water surface. This single molecular film is formed on a surface of a metallic substrate 1. After similar process, an N-type semiconductor layer 3 is formed on the P-type semiconductor layer 2. These processes are repeated in order to accumulate the desired number of PIN layers. On the last N-type semiconductor film, a transparent conductive film 4 such as of ITO (InSn Oxide) or NESA glass is evaporated to compose an electrode, and a layer-built solar cell is fabricated. The reason why an I-layer 5 is formed is that a length of an aliphatic compound is longer than that of a coloring matter and the layer of only the aliphatic compound is formed between a P-type coloring matter and an N-type coloring matter to become an insulating layer.



⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-251084

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和61年(1986)11月8日

H 01 L 31/04  
21/368  
29/28

6851-5F  
7739-5F  
8526-5F

審査請求 未請求 発明の数 2 (全4頁)

⑮ 発明の名称 積層型太陽電池の作成方法

⑯ 特 願 昭60-91837

⑰ 出 願 昭60(1985)4月27日

⑱ 発 明 者 島 津 省 吾 大阪市此花区島屋1丁目1番3号 住友電気工業株式会社  
大阪製作所内

⑲ 出 願 人 住友電気工業株式会社 大阪市東区北浜5丁目15番地

⑳ 代 理 人 弁理士 深見 久郎 外2名

#### 明 細 書

##### 1. 発明の名称

積層型太陽電池の作成方法

##### 2. 特許請求の範囲

(1) 金属基板と、前記金属基板上に第1導電型半導体層、高抵抗層および第2導電型半導体層からなるp-i-n構造を累積してなる半導体層と、前記半導体層上に形成された光透過性導電膜とから構成される積層型太陽電池の作成方法であって、

前記半導体層をラングミュア-ブロッケット法を用いて作成したことを特徴とする積層型太陽電池の作成方法。

(2) 前記半導体層は有機化合物から形成される、特許請求の範囲第1項記載の積層型太陽電池の作成方法。

(3) 光透過性および導電性を有する基板と、前記基板上に第1導電型半導体層、高抵抗層および第2導電型層からなるp-i-n構造を累積してなる半導体層と、前記半導体層上に形成された

金属層とから構成される積層型太陽電池の作成方法であって、

前記半導体層をラングミュア-ブロッケット法を用いて作成したことを特徴とする、積層型太陽電池の作成方法。

##### 3. 発明の詳細な説明

###### 【産業上の利用分野】

この発明は太陽電池、特に、p-i-n 層を累積した構造を有する積層型太陽電池の作成方法に関する。

###### 【従来の技術】

従来、省エネルギーの観点から様々な太陽電池が開発、実用化されている。しかし、いずれにおいても、生産コスト、エネルギー変換効率等の観点からは未だ多くの改良の余地が残されており、種々の改良が行なわれている。

たとえば、アモルファスシリコン(以下、a-Siと記す)太陽電池においては、そのエネルギー変換効率を高めるために、a-Si:Hで形成されるp-i-n構造を複数個層方向に順次積層す

る方法が浜川らによって提案され、実際に4%のセル変換効率が得られている(たとえば、浜川ら、Appl. Phys. Letters 35, 2, 1979)。

また、中村ら、Digest Tech. Papers of 3rd Photovoltaic Sci. & Eng. Conf. in Japan, 107, 1982においては、 $a-Si:H/a-SiGe:H$ によるp-i-n構造を1層、2層、3層と積層して太陽電池を構成した場合、そのセル変換効率はそれぞれ6.88%、7.73%、8.5%と順次高まることが報告されている。

またさらに、浜川らは、太陽電池を構成する半導体層の膜厚を薄くしても、そのエネルギー変換効率はわずかに減少しないと報告している(たとえば、浜川ら、Proc. Int. Conf. Photovoltaic Solar Energy, 22, 1980)。

したがって上述の報告から、薄い太陽電池ユニット、たとえばp-i-n構造を多数層を合わせて太陽電池を構成すれば、単位面積あたりのエネルギー変換効率が非常に高い太陽電池を得ることが

可能となる。

〔発明が解決しようとする問題点〕

しかしながら、従来用いられている作成方法であるプラズマCVD(化学的蒸着)法においては、形成される薄膜の膜厚を数1000Å以下にすることが不可能であり、太陽電池を構成する半導体層の膜厚に対する要求条件から、その積層数は10程度が限度である。

さらに、従来の製造方法においては、減圧下で半導体物質を蒸気にした後、化学反応により基板上に半導体物質を蒸着させるので、蒸気圧、化学反応性等の観点から使用可能な材料がどうしても限定される。

それゆえ、この発明の目的は、エネルギー変換効率の高い、かつ使用する半導体材料の種類が限定されない太陽電池の製造方法を提供することである。

〔問題点を解決するための手段〕

この発明においては、太陽電池を構成する半導体層をp-i-n構造を累積した構造とし、かつ

前記p-i-n構造の各々を形成する半導体膜をラングミュア-プロジェット法を用いて形成する。好ましくは、半導体膜を形成する物質は有機物質である。

〔作用〕

ラングミュア-プロジェット法を用いているので、減圧、高圧および高温、低温等の極端な製造条件を必要とせず、温和な条件で半導体膜を作成することが可能となり、従来使用することが困難であった有機物質等を用いることができる。したがって、太陽電池に用いることができる材料の種類が増加する。

また、ラングミュア-プロジェット法を用いているので、半導体膜を構成する半導体膜は単分子膜で形成されるので、極めて薄い膜厚の構造単位(1個のp-i-n構造)の作成が可能となり、非常に多くの構造単位を累積することが可能となる。したがって太陽電池のエネルギー変換効率を増大することが可能となる。

〔発明の実施例〕

まず、ラングミュア-プロジェット法は、たとえば岩波理化学辞典 第3版 p.1188~p.1189などにおいて公知であるが、以下、ラングミュア-プロジェット法について簡単に説明する。

まず、水面の中央に船系を置いて水面を2分する。一方にベンゼン、エーテルなどの適当な溶媒に溶かした試料を1滴ずつ落していくと溶媒はすぐ蒸発して水面上に単分子膜が形成される。船系が十分強くなってから、他方側に表面圧の大きい油(ピストン油と呼ぶ)を落して圧縮状態に保つ。表面がきれいに研磨された金属板またはガラス板を試料側に入れて引出すと、水面上の単分子膜は分子の有極性基を板の上に内けた形Aで固体表面に移される。この板を再び水中に押込むと、今度は無極性基同士が互いにくっついてAの裏向きの形Bの膜をAの上に作る。この方法を繰返すことによってA B A BのY累積膜が形成される。水のpHを適当にするとA A A Aの形のZ累積膜やA B Bの形のX累積膜を作ることも可能

である。この方法は即ちプロシエット法とも呼ばれ、固体表面上に累積膜を作る方法として一般に広く用いられている。本発明は上述の方法を用いて太陽電池を作成するものである。

以下、第1図を参照してこの発明の一実施例である積層型太陽電池の作成方法について説明する。

第1図はこの発明の一実施例である積層型太陽電池の概略構成を示す図である。p型半導体膜2はたとえばメロシアンである色素と脂肪族化合物とからなる分子で構成され、また、n型半導体膜3はたとえばトリフェニルメタンである色素と脂肪族化合物とからなる分子で構成される。ここで、脂肪族化合物の鎖の長さは $20\text{\AA} \sim 30\text{\AA}$ である物質、たとえばステアリン酸 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$ 、一般には $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$ が用いられる。ここで、半導体膜2、3に色素と脂肪族化合物とを混合した分子を用いているのは、色素のみでは単分子膜を構成するのは困難であるからである。次に作成方法について説明する。まず、クロロホルムなどの蒸発性の高い

溶媒にp型半導体物質2を溶かした後、水面上に1滴ずつ落とす。溶媒であるたとえばクロロホルムはすぐに蒸発し、水面上にはp型半導体物質2の単分子膜が形成される。このp型半導体物質2の単分子膜を金属基板1上の表面に形成する。次に、同様の過程を経てp型半導体膜2上にn型半導体膜3を形成する。この過程を順次繰返して所望の枚数のp-i-n層を累積する。最後のn型半導体膜上にITO (Indium Oxide) やネサガラス等の透明導電膜4を蒸着して電極を構成する。以上の工程により、積層型太陽電池が作成される。

ここで、図5が形成されるのは、脂肪族化合物の長さが色素の長さより長いので、p型色素とn型色素との間に脂肪族化合物のみの層が形成されて絶縁層となるからである。

光をITO4に照射することにより、この太陽電池に電流が生ずる。

なお、上記実施例においては金属基板上に半導体膜を形成し、その後ITO等の透明導電膜を形成するようにしている。しかし、ITOは蒸着し

た時点では金属光沢を有して光を透過させないので、光透過性を有するITOとするには数百度(℃)に加熱しなければならない。この場合、半導体膜に用いる物質(特に有機材料の場合)によってはこの加熱処理過程時に分解してしまう恐れがある。そこで、このような欠点をなくすために、まず、ITOまたはネサガラスを蒸着し、次に加熱して透明にしたガラス基板上に半導体膜をラングミュア-プロシエット法を用いて累積して半導体膜を形成し、最後に、電極となる金属膜を蒸着して形成する方法が有効である。この場合、金属膜の形成は低温で可能であり、金属膜形成時に半導体膜を構成する物質が分解することはない。

また、上記実施例においては、有機半導体材料を用いているが、用いる半導体材料としては有機半導体材料に限定されないことは言うまでもない。

また、上記実施例においては光透過性の導電膜としてITOやネサガラスを用いているがこれに限定されず、光透過性を有するものであればよい。

〔発明の効果〕

以上のように、この発明によれば、ラングミュア-プロシエット法を用いて半導体膜を形成して太陽電池を作成している。したがって、減圧、高圧、高温、低温などのような極端な作成条件を必要とせず、穏和な条件下で半導体膜を合成することができるので、有機材料などを半導体材料として用いることができ、太陽電池に用いる材料の種類が大幅に増加する。

また、半導体単分子膜を順次累積して半導体膜を形成することができるので、1層のp-i-n構造の膜厚を $100\text{\AA}$ 以下にすることが可能となり、この結果p-i-n構造を極めて多くした太陽電池を作成することができるので、エネルギー変換効率を大幅に増大することが可能となる。

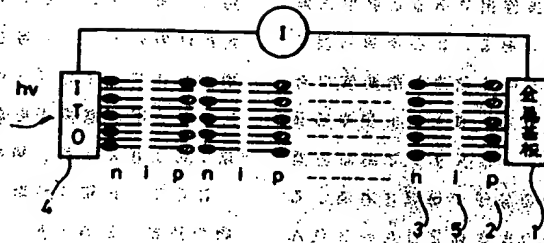
#### 4. 図面の簡単な説明

第1図はこの発明の一実施例である太陽電池の概略構成を示す図である。

図において、1は金属基板、2はp型半導体膜、3はn型半導体膜、4はITO、5は高低抗層。

なお、図中、同符号は同一または相当部を示す。

第1圖



2: P型半導体膜

3: n型半導体膜

5: 高抵抗層

I: 電流

PTO 99-4050

CY=JP DATE=19861108 KIND=A  
PN=61-251084

METHOD FOR FABRICATING LAYER-BUILT SOLAR CELL  
[Sekisogata taiyo denchi no sakusei hoho]

Shogo Shimazu

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE  
Washington, D.C. July 1999

Translated by: FLS, Inc.

PUBLICATION COUNTRY	(10):	JP
DOCUMENT NUMBER	(11):	61251084
DOCUMENT KIND	(12):	A
	(13):	
PUBLICATION DATE	(43):	19861108
PUBLICATION DATE	(44):	
APPLICATION NUMBER	(21):	60091837
APPLICATION DATE	(22):	19850427
ADDITION TO	(61):	
INTERNATIONAL CLASSIFICATION	(51):	H 01 L 31/04, 21/368, 29/28
DOMESTIC CLASSIFICATION	(52):	
PRIORITY COUNTRY	(33):	
PRIORITY NUMBER	(31):	
PRIORITY DATE	(32):	
INVENTOR	(72):	SHIMAZU, SHOGO
APPLICANT	(71):	SUMITOMO ELECTRIC IND. LTD.
TITLE	(54):	METHOD FOR FABRICATING LAYER-BUILT SOLAR CELL
FOREIGN TITLE	[54A]:	SEKISOGATA TAIYO DENCHI NO SAKUSEI HOHO

### Specifications

#### 1. Title of the Invention

Method for Fabricating Layer-Built Solar Cell

#### 2. Claim

(1) A method for fabricating a layer-built solar cell constituted from a metal substrate, a semiconductor layer comprised by accumulating a PIN structure comprising a first conductive type semiconductor layer, high resistance layer and second conductive type semiconductor layer on the aforementioned metal substrate, and a light permeable conductive film formed on the aforementioned semiconductor layer; said method for fabricating a layer-built solar cell characterized by the aforementioned semiconductor layer being prepared by using a Langmuir-Blodgett's technique.

(2) The method for fabricating a layer-built solar cell of Claim 1 wherein the aforementioned semiconductor layer is formed from an organic compound.

(3) A method for fabricating a layer-built solar cell constituted from a substrate having a light permeable, conductive layer, a semiconductor layer comprised by accumulating a first conductive type semiconductor layer on the aforementioned substrate, a high resistance layer and a second conductive type layer, and a metal layer formed on the aforementioned semiconductor layer; said method for fabricating a layer-built solar cell characterized by the aforementioned semiconductor layer being prepared by using a Langmuir-Blodgett's technique.



### 3. Detailed Specifications

#### (Field of Industrial Utilization)

This invention pertains to a solar cell, and in particular, a method for fabricating a layer-built solar cell having a structure in which a PIN layer is accumulated.

#### (Prior Art)

A variety of solar cells have been developed and made practical in the past from the standpoint of conserving energy. However, in all cases, room for many improvements still remains from the standpoint of production costs, energy conversion efficiency, and the like and various improvements are being performed.

For example, in order to increase the energy conversion efficiency thereof in an amorphous silicon (abbreviated a-Si in the text that follows) solar cell, a method for sequentially laminating a PIN structure formed from a-Si:H in multiple longitudinal directions was offered by Hamakawa, et al. A 4 % cell conversion efficiency was actually obtained (e.g., Hamakawa, et al.: *Appl. Phys. Letters* 35, 2, 1979).

In addition, in *Digest Tech. Papers of 3rd Photovoltaic Sci. & Eng. Conf. in Japan*, 107, 1982, Nakamura, et al. reported that the cell conversion efficiency thereof was increased in order by 6.88 %, 7.73 % and 8.5 %, respectively, when solar cells were constituted by laminating a PIN structure as one, two and three layers from a-Si:H/a-SiGe:H.

Furthermore, Hamakawa, et al. roughly estimated that the energy conversion efficiency thereof only slightly decreased even if the thicknesses of the semiconductor layers constituting the solar cell were reduced (e.g., Hamakawa, et al.: *Proc. Int. Conf. Photovoltaic Solar Energy*, 22, 1980).

Consequently, according to the above-mentioned reports, it is possible to obtain a solar cell with an extremely high energy conversion efficiency per unit area if a thin solar cell unit, such as a solar cell by overlapping multiple PIN structures, is constituted.

(Problems Which the Invention Intends to Solve)

However, it is impossible to make the thickness of a thin film formed to several thousands of Å or less in a plasma CVD (chemical vapor deposition) method, which is a fabrication method used in the past. The number of laminated layers is limited to about 10, depending on the conditions demanded of the semiconductor thin films constituting the solar cell.

Moreover, in conventional methods of manufacture, after making the semiconductor substance a vapor under reduced pressure, the semiconductor substance is vapor deposited on the substrate by a chemical reaction; hence, the materials capable of being used are limited in the long run from the standpoint of vapor pressure, chemical reactivity, etc.

For that reason, the objective of this invention is to offer a method for fabricating a solar cell with high energy conversion efficiency wherein the type of semiconductor material being used

is not limited.

(Means Used to Solve the Problems)

In this invention, the semiconductor layers constituting the solar cell are made a structure wherein a PIN structure is accumulated, and the semiconductor films forming the aforementioned PIN structure are formed by using a Langmuir-Blodgett's technique.

The substance forming the semiconductor layer is preferably an organic substance.

(Effects)

A Langmuir-Blodgett's technique is used; hence, extreme manufacturing conditions including reduced and high pressure as well as high and low temperatures and the like are not necessary, it is possible to prepare the semiconductor layer at mild temperatures, and an organic substance that was difficult to use in the past and the like may be used. Consequently, the types of material that can be used in the solar cell have increased.

In addition, since a Langmuir-Blodgett's technique is used, the semiconductor film constituting the semiconductor layer is formed from a monomolecular film; hence, fabrication of a structural unit (one PIN structure) with an extremely thin film is enabled and it is possible to accumulate an exceedingly large number of structural units. Consequently, it is possible to increase the energy conversion efficiency of a solar cell.

(Practical Examples of the Invention)

First of all, the Langmuir-Blodgett's technique is well-known in, for instance, Iwanami's Physics & Chemistry Dictionary, 3rd Ed. pp. 1188-1189, and the like, but a Langmuir-Blodgett's technique is explained simply next.

First of all, the surface of water is divided into two surfaces by placing a silk thread along the middle. If a sample that dissolves in a suitable solvent, such as benzene or ether, is dripped onto one side one drop at a time, the solvent evaporates immediately and a monomolecular film is formed on the water surface. After the silk thread is sufficiently stretched, this is maintained in a compressed state by letting oil with a large surface pressure (abbreviated piston oil) drop on the other side. If a metal or glass plate whose surface has been cleanly polished is pulled out through the sample side, the monomolecular film on the water surface migrates to the solid surface in a shape A wherein polar, organic groups turn towards the top of the plate. If this plate is pushed into the water again, the inorganic polar groups stay close together and a film in a shape B is made on A toward the back side of A. A Y built-up film ABAB is formed by repeating this method. If the pH of the water is made suitable, it is also possible to make a Z built-up film in the shape of AAA... and an X built-up film in the shape of ABB.... This method is also called a Blodgett's technique, and it is often generally used as a method in which a built-up film is made. The solar cell is prepared by using the above-mentioned

method.

A method for fabricating a certain layer-built is explained next in a practical example of this invention by referring to Figure 1.

Figure 1 is a drawing that shows a constitution of a layer-built solar cell, which is a practical example of this invention. A P-type semiconductor film 2 is constituted from molecules comprising a coloring matter, which is, for instance, melocyanine, and an aliphatic compound. In addition, an N-type semiconductor layer 3 is constituted from molecules comprising a coloring matter, which is, for instance, triphenyl methane, and an aliphatic compound. A substance wherein the length of the chain of the aliphatic compound is 20Å to 30Å, such as stearic acid  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)\text{COOH}$ , and generally,  $\text{CH}_3)_n\text{COOH}$  is used here. Molecules wherein a coloring matter and an aliphatic compound are mixed with semiconductor films 2 and 3 is used because it is difficult to constitute a monomolecular film from only a coloring matter. The preparation method is explained next. The P-type semiconductor substance 2 is first dissolved in a solvent with a high evaporative property, such as chloroform, and subsequently dropped one drop at a time on the surface of water. The solvent, such as chloroform, immediately evaporates and a monomolecular film of the P-type semiconductor substance 2 is formed on the surface of the water. A monomolecular film of this P-type semiconductor substance 2 is formed on the surface of the metal

substrate 1. The N-type semiconductor layer 3 is formed on the P-type semiconductor layer 2 via the same process. Only a prescribed number of PIN layers are accumulated by repeating this process. An electrode is constituted by vapor depositing a transparent conductive film 4, such as ITO (InSn oxide) or NESA glass, on the final N-type semiconductor film. A layer-built solar battery is prepared by the above-mentioned process.

An i-layer 5 is formed here because the length of the aliphatic compound is longer than the length of the coloring matter; hence, a layer of only the aliphatic compound is formed between the P-type coloring matter and the N-type coloring matter to constitute an insulation layer.

An electric current to this solar cell is generated by irradiating light on the ITO 4.

Moreover, a semiconductor layer is formed on the metal substrate in the above-mentioned practical example and a transparent conductive film, such as of ITO, is subsequently formed. However, light transmits through it by utilizing the metal luster just when the ITO is vapor deposited; hence, it should be heated to several hundred degrees (°C) in order to make an ITO having light permeability. In this case, there is risk that it will decompose during this heat treatment process due to the substance used in the semiconductor layer (especially in the case of an organic material). Thus, in order to eliminate this kind of drawback, a method is effective in which ITO or NESA

glass is vapor deposited, a semiconductor layer is formed by accumulating semiconductor films on a glass substrate made transparent by heating next using a Langmuir-Blodgett's technique, and a metal film serving as the electrode is finally formed by vapor deposition. In this case, formation of the metal film is possible at a low temperature and the substance constituting the semiconductor layers does not decompose during formation of the metal film.

In addition, an organic semiconductor material is used in the above-mentioned practical example, but it is needless to say that the semiconductor material being used is not limited to an organic semiconductor material.

Also, ITO or NESA glass is used as the light permeable conductive film in the above-mentioned practical example, but it is not limited to this; a film having light permeability should be used.

(Merits of the Invention)

As stated above, in this invention, a solar cell is prepared by using a LAN-FMBS connection system to form semiconductor layers. Consequently, extreme preparation conditions, such as reduced pressure, high pressure, high temperature and low temperature, are not necessary and the semiconductor layers may be synthesized under mild conditions; hence, an organic material or the like may be used as the semiconductor material and the types of material used in the solar cell are increasing large-scale.

In addition, the semiconductor layers may be formed by sequentially accumulating semiconductor monomolecular films; hence, it is possible to make the film thickness of one PIN structure 100 Å or less. As a result, a solar cell may be prepared with an exceedingly large number of PIN structures; hence, it is possible to increase the energy conversion efficiency large-scale.

#### 4. Brief Description of the Figures

Figure 1 is a drawing that shows a constitution of the solar cell, which is a practical example of this invention.

In the drawing, 1 is a metal substrate; 2 is a P-type semiconductor film; 3 is an N-type semiconductor film; 4 is ITO; 5 is a high resistance layer.

Moreover, the same codes in the drawing denote the same or corresponding parts.

Figure 1

Key: (1) metal substrate; 2: P-type semiconductor film; 3: N-type semiconductor film; 5: high resistance layer; I: current

